



TITLE:

結晶場と帯磁率および磁化(強相関伝導系の物理 若手夏の学校,講義ノート)

AUTHOR(S):

青木, 勇二

---

CITATION:

青木, 勇二. 結晶場と帯磁率および磁化(強相関伝導系の物理 若手夏の学校,講義ノート). 物性研究 1996, 65(4): 485-495

ISSUE DATE:

1996-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95647>

RIGHT:

## 結晶場と帯磁率および磁化

都立大理 青木勇二

### 1. はじめに

希土類およびウランを含む金属間化合物の磁性は、f 電子が中心的役割を果たしている。この f 電子が局在していると見なせる場合、その電子状態を決定づける要因として、結晶場効果が重要な役割をはたす。ここで結晶場効果とは、簡単には、f 電子とその周辺のイオンとの静電相互作用により f 電子の磁性に異方性が現れる現象である。これは、縮退した 4f 電子状態が分裂することに対応している。しかし、現実には我々が興味を持っている物質では、伝導電子が f 電子とともに存在する。一般にセリウム化合物に見られるように f 電子と伝導電子との混成効果、近藤効果および、伝導電子を介した f 電子間の磁氣的相互作用 (RKKY 相互作用) が加わり、さらに多様で複雑な磁性が発現することとなる。

結晶場効果はいろいろな物理量に現れる。Fulde[1]がこれを詳しく解説している。ここでは、常磁性状態の帯磁率と磁化にしぼり、結晶場効果がどのように現れるかを簡単に解説する。実験結果を結晶場モデルで解析することで何が得られるのかを示すため、私のこれまでの実験結果を含めて、実際の適応例を幾つかとりあげる。

### 2. 結晶場効果による帯磁率と磁化

#### 2.1. 結晶場ハミルトニアン

結晶場は、簡単には f 電子に働く周りのイオンによる静電ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  として表される。周りのイオンの空間電荷分布  $\rho(\mathbf{r})$  と f 電子の重なりが無いならば、この  $V(\mathbf{r})$  は Laplace 方程式  $\Delta V(\mathbf{r}) = 0$  を満たすはずである。よって、 $V(\mathbf{r})$  は

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} \gamma_{l,m} r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1)$$

と多重極に展開できる。球面調和関数  $Y_l^m$  の  $l$  は、f 電子の軌道角運動量  $l_f = 3$  のため  $l \leq 2l_f = 6$  に限られる。f 軌道に幾つかの電子が入っている場合、結晶場ハミルトニアンはそれぞれの f 電子  $i$  の寄与の和として

$$H_{CEF} = e \sum_i V(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

となる。結晶場効果がスピン軌道相互作用よりも小さなエネルギーを持ち、摂動として扱え、Russel-Saunders 結合が有効な場合を考える。全軌道角運動量  $J$  でラベル付けされる多重項のうち、基底状態の多重項のみを考えればよい。Eu, Sm イオンは例外で、異なる  $J$  を持った励起状態を無視できない場合が多い。Stevens は全軌道角運動量演算子  $J_z$ 、 $J_+$ 、 $J_-$ 、 $J^2$  の多項式で表現される Stevens 等価演算子  $O_n^m$  を導入することで、式(2)を簡単に計算する方法を示した[2]。例えば、 $O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$  と表される。これを用いて式(2)は一般に、

$$H_{CEF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (3)$$

と表現できる。ここで、 $B_n^m$ は結晶場を特徴づける結晶場パラメータであり実験で決定される。実際には、 $O_n^m$ は $J_z$ などと同様、行列として表現される。Ceイオンでは、 $2J+1=6$ のため $6 \times 6$ の行列となり、例えば $O_2^0$ は、

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) = \begin{pmatrix} +\frac{5}{2} & +\frac{3}{2} & +\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & -\frac{5}{2} \\ 10 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10 \end{pmatrix} \begin{matrix} +\frac{5}{2} \\ +\frac{3}{2} \\ +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{3}{2} \\ -\frac{5}{2} \end{matrix} \quad (4)$$

となる。ここで、行列要素は $J_z$ の値をもとにして並べている。この様な $O_n^m$ の行列要素は、Hutchingsにまとめられている。式(3)中のとりうる $n, m$ は、f電子がおかれた結晶場の対称性およびf電子数により制限される[4]。色々な結晶場対称性（点群）に対して必要となる結晶場パラメータを表1に示す。

表1 それぞれの結晶場の対称性に対して必要となる結晶場パラメータ

対称性（点群）	必要な結晶場パラメータ ( $B_n^m$ をnmと記す) (下線は複素数であることを示す)	自由度 (複素数の場合2と数える)
立方	( )内のパラメータは独立ではない。	
$\{O_h, T_d, O, T_h, T\}$	(40,44), (60,64) $B_4^4 = 5B_4^0, B_6^4 = -21B_6^0$ が成り立つ	2
六方		
$\begin{Bmatrix} D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, \\ C_{6h}, C_{3h}, C_6 \end{Bmatrix}$	20, 40, 60, 66	4
正方		
$\{D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4\}$	20, 40, 44, 60, 64	5
$\{C_4, S_4, C_{4h}\}$	20, 40, <u>44</u> , 60, <u>64</u>	7
三方		
$\{D_3, C_{3v}, D_{3d}\}$	20, 40, 43, 60, 63, 66	6
$\{C_3, S_6\}$	20, 40, 43, 60, <u>63</u> , <u>66</u>	8
斜方		
$\{D_2, C_{2v}, D_{2h}\}$	20, 22, 40, 42, 44, 60, 62, 64, 66	9
単斜		
$\{C_2, C_{1v}, C_{2h}\}$	20, 22, 40, <u>42</u> , <u>44</u> , 60, <u>62</u> , <u>64</u> , <u>66</u>	14
三斜		
$\{C_1, C_i\}$	20, 21, <u>22</u> , 40, <u>41</u> , <u>42</u> , <u>43</u> , <u>44</u> , 60, <u>61</u> , <u>62</u> , <u>63</u> , <u>64</u> , <u>65</u> , <u>66</u>	26

例えば立方晶の場合、表 1 から  $H_{CEF}$  が次式のように表されることがわかる。

$$H_{CEF} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (5)$$

結晶場パラメータは  $B_4^0$  と  $B_6^0$  の二つの自由度しか持っていない。

磁場  $\vec{H}$  がかかっている場合の常磁性状態のハミルトニアンは、式(3)に Zeeman 項が加わり、

$$H = H_{CEF} - g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H} \quad (6)$$

と書ける。ここで  $g_J$  は Lande g-factor、 $\mu_B$  は Bohr magneton である。磁場  $\vec{H}$  は、一般に外場  $\vec{H}_a$ 、反磁場、Lorentz 場及び交換場から成る。反磁場、Lorentz 場は試料の形状や結晶構造に依存し複雑である。通常の近似では反磁場、Lorentz 場及び交換場は磁化  $M$  に比例するため、実験的に決定される分子場定数  $\lambda$  で一まとめにして式(6)は、

$$H = H_{CEF} - g_J \mu_B \vec{J} \cdot (\vec{H}_a + \lambda \vec{M}) \quad (7)$$

と書ける。

## 2.2. 結晶場効果による磁化

分子場定数  $\lambda$  が無視できる場合： まず、式(7)を対角化し、固有状態  $\{|i\rangle\}$ 、固有値  $\{E_i\}$  を求める。磁化  $\vec{M}$  は各固有状態  $i$  の磁化の熱平均をとることにより、分配関数

$$Z = \sum_i \exp(-E_i / k_B T) \text{ を用いて、}$$

$$\vec{M} = \sum_i \frac{g_J \mu_B \langle i | \vec{J} | i \rangle}{Z} \exp(-E_i / k_B T) \quad (8)$$

と表される。

分子場定数  $\lambda$  が無視できない場合： 式(7)と(8)を自己無撞着に解いて磁化  $\vec{M}$  を求めなければならない。具体的には次のような処理を行う。

1. 初期値  $\vec{M}$  を仮定する。例えば、 $\vec{M}=0$ 。
2. 式(7)を対角化し、固有状態  $\{|i\rangle\}$ 、固有値  $\{E_i\}$  を求める。
3. 式(8)を用いて  $\vec{M}$  を求め、2. に戻る。収束値  $\vec{M}$  が求めれば終了。

## 2.3. 結晶場効果による帯磁率

帯磁率は、上記の方法により十分小さい外場  $\vec{H}_a$  における  $\vec{M}$  を求め、 $\chi = M/H_a$  により求めてもよい。ここでは式(6)の Zeeman 項を摂動として扱うことで求まる  $\chi$  の公式を示しておく。

$$\begin{aligned} \chi_z^{CEF} = & \frac{g_J^2 \mu_B^2}{k_B T Z} \left[ \sum_{n,m} \langle n | J_z | m \rangle^2 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right] - \frac{g_J^2 \mu_B^2}{k_B T Z^2} \left[ \sum_{n,m} \langle n | J_z | m \rangle \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right]^2 \\ & + \frac{2g_J^2 \mu_B^2}{Z} \left[ \sum_{n,m} \langle n | J_z | m \rangle^2 \frac{1}{E_m - E_n} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

z軸方向以外の帯磁率は、zをx,yとすればよい。ここで、 $\sum^D$  は  $E_m = E_n$  の縮退した状態でのみ和を取り、 $\sum^{ND}$  は  $E_m \neq E_n$  の縮退していない状態でのみ和を取る。前者の和を含む項は  $1/T$  依存しておりCurie項と呼ばれ、後者の和を含む項は低温で一定値を与え、Van-Vleck項と呼ばれる。分子場定数 $l$ を考慮すると、

$$\frac{1}{\chi_z} = \frac{1}{\chi_z^{CEF}} - \lambda \quad (10)$$

となる。 $1/\chi_z$ を温度に対してプロットした場合、 $\lambda$ は縦方向のシフトとして現れる。交換相互作用が強磁性的ならば $\lambda > 0$ 、反強磁性的ならば $\lambda < 0$ である。ただし、 $\lambda$ を議論するとき、結晶場パラメータの二次の項に起因する異方性を持った常磁性Curie温度が高温で現れることに注意しておく必要がある。橋本らは、 $\text{RCu}_2$ 系の $B_2^0$ と $B_2^2$ を高温の帯磁率に現れる常磁性Curie温度から求めて報告している[5]。

#### 2.4. 簡単な例、立方晶中のCeイオン

立方晶結晶場中の $\text{Ce}^{3+}$ イオンを考えてみよう。f電子が一つあり、 $S=1/2$ 、 $L=3$ 、 $J=5/2$ である。結晶場が無い場合、多重項基底状態には  $J_z = +5/2 \sim -5/2$  の  $2J+1=6$  の状態が縮退している。結晶場ハミルトニアンは、式(5):

$$H_{CEF} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4)$$

となり、結晶場パラメータの自由度は $B_4^0$ と $B_6^0$ の二つだけである。LLW [6]に従い、結晶場パラメータを $W$ と $x$ に変換した、

$$H_{CEF} = W \left[ \frac{x}{F(4)} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{(1-x)}{F(6)} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] \quad (11)$$

が使用されることもある。ここで $F(4)$ と $F(6)$ は定数である [6]。 $\text{Ce}^{3+}$ イオンでは、6次の等価演算子の行列要素は全て0となり (Huchings[3]参照)、第一項から、

$$H_{CEF} = \begin{pmatrix} +\frac{5}{2} & +\frac{3}{2} & +\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & -\frac{5}{2} \\ 60B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 \\ 0 & -180B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 \\ 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 120B_4^0 & 0 & 0 \\ 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 & 0 & 0 & -180B_4^0 & 0 \\ 0 & 60\sqrt{5}B_4^0 & 0 & 0 & 0 & 60B_4^0 \end{pmatrix} \begin{matrix} +\frac{5}{2} \\ +\frac{3}{2} \\ +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{3}{2} \\ -\frac{5}{2} \end{matrix} \quad (12)$$

と書ける。この行列を対角化することにより、固有状態は、

$$\begin{aligned} |\Gamma_7^\alpha\rangle &= \sqrt{\frac{1}{6}} |+\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} |-\frac{3}{2}\rangle \\ |\Gamma_7^\beta\rangle &= \sqrt{\frac{1}{6}} |-\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} |+\frac{3}{2}\rangle \end{aligned} \quad (E_{\Gamma_7} = -240 B_4^0)$$

$$\begin{aligned}
|\Gamma_8^v\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}|+\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|-\frac{3}{2}\rangle \\
|\Gamma_8^k\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}|-\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|+\frac{3}{2}\rangle \\
|\Gamma_8^\lambda\rangle &= |+\frac{1}{2}\rangle \\
|\Gamma_8^\mu\rangle &= |-\frac{1}{2}\rangle
\end{aligned}
\quad (E_{\Gamma_8}=+120 B_4^0) \quad (13)$$

となり、二重項 $\Gamma_7$ と四重項 $\Gamma_8$ に分裂することがわかる。そのレベル差は $\Delta=E_{\Gamma_8}-E_{\Gamma_7}=360 B_4^0$ である。それぞれの状態の電荷空間分布を図 1 に示す。電荷空間分布の計算方法は、例えば [7] に幾つかの例とともに述べられている。四重項 $\Gamma_8$ の場合は、 $x, y, z$ 軸方向に波動関数が伸びており、二重項 $\Gamma_7$ の場合は、それらの軸を避けるようにして(111)方向に分布していることがわかる。従って、単純に静電ポテンシャルのみで結晶場が決まる場合、例えば立方晶場の $\text{Ce}^{3+}$ イオンの周りに、負の電荷を持ったイオンが $x, y, z$ 軸方向にあれば、クーロンエネルギーで損をしない二重項 $\Gamma_7$ が基底状態となる。

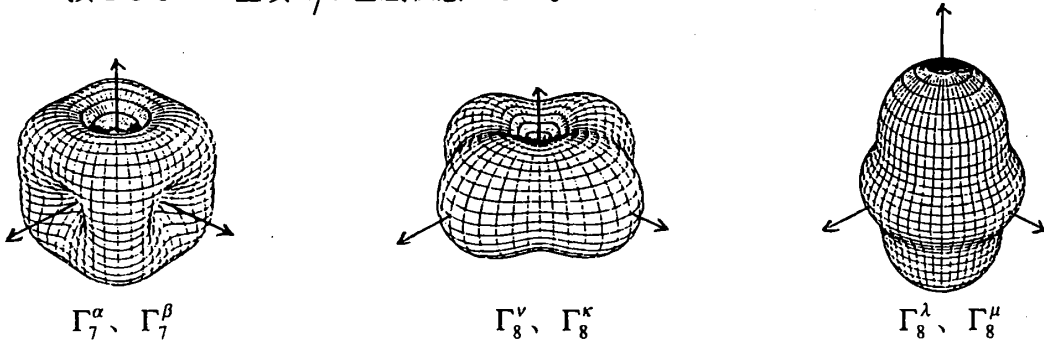


図 1  $\text{Ce}^{3+}$ イオンの電荷空間分布

つぎに、それぞれの固有状態を基底に $J_z$ の行列要素を求めると、

$$\langle J_z \rangle = \begin{array}{c} \begin{array}{cc|cc|cc} 7^a & 7^b & 8^v & 8^k & 8^\lambda & 8^\mu \\ \hline \begin{pmatrix} -5/6 & 0 & +2\sqrt{5}/3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +5/6 & 0 & -2\sqrt{5}/3 & 0 & 0 \\ +2\sqrt{5}/3 & 0 & +11/6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2\sqrt{5}/3 & 0 & -11/6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & +1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} & \begin{matrix} 7^a \\ 7^b \\ 8^v \\ 8^k \\ 8^\lambda \\ 8^\mu \end{matrix} \end{array} \end{array} \quad (14)$$

である。対角要素の値から、各固有状態の持つ磁気モーメント $g_J \langle J_z \rangle [\mu_B]$ が求まる。 $\Gamma_7$ 状態は $0.714 [\mu_B]$ 、 $\Gamma_8$ 状態は $2$ と $0.429 [\mu_B]$ を与える。零ではない値を持つ行列要素（全部で10個ある）を式(9)に代入して、帯磁率が次のように求まる。

$$\chi_z^{CEF} = \frac{g_J^2 \mu_B^2}{1 + 2 \exp(-\Delta/k_B T)} \left[ \frac{\frac{25}{36} + \frac{65}{18} \exp(-\Delta/k_B T)}{k_B T} + \frac{40(1 - \exp(-\Delta/k_B T))}{9\Delta} \right] \quad (15)$$

ここで、第一項は対角要素からくるCurie項であり、第二項は $\Gamma_7$ - $\Gamma_8$ 間の非対角要素からくるVan-Vleck項である。 $k_B T \gg \Delta$ の高温極限では、上式は有効磁気モーメント  $g_J \sqrt{J(J+1)} = 2.54 \mu_B$  としたCurie則に一致する。通常では、上式をモル当りに換算し実験結果と比較する。式(15)と(8)を使って計算した  $1/\chi_z^{CEF}$  の温度依存と、ヘリウム温度における磁化カーブを図2に示す。三つの曲線はそれぞれ、 $\Delta/k_B = +200, 0, -200$  Kに対応する。結晶場が無い場合 ( $\Delta/k_B = 0$  K)、磁化は高磁場で  $g_J J = 2.14 \mu_B$  に飽和する。これらの帯磁率と磁化カーブが

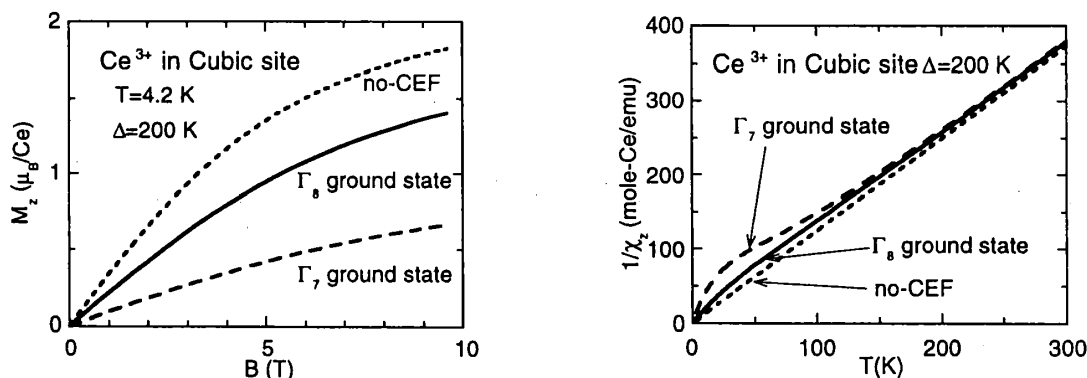


図2 結晶場効果による  $\text{Ce}^{3+}$  イオンの磁化と帯磁率

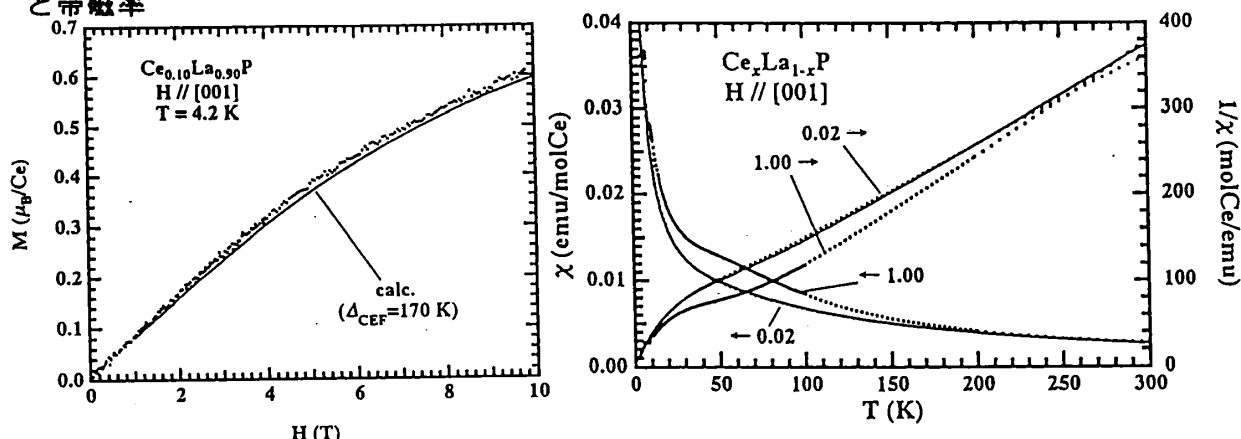


図3 Laで希釈したCePの磁化と帯磁率

ら、 $k_B T < \Delta$ の温度領域で、結晶場効果により磁気モーメントが抑えられていることがわかる。

このモデルが適用できる例として、芳賀らにより報告されているLaで希釈したCePの磁化と帯磁率を図3に示す[8]。結晶場効果に起因したCurie則からのずれが  $T < \Delta/k_B \sim 200$  Kで見られ、これが結晶場効果で説明されることがわかる。この系の $\Delta$ は、Ce以外の希土類化合物から期待される値よりも小さく、静電相互作用以外にp-f混成効果を考慮に入れることでよく説明できるといわれている。

次に、f電子数が変化した場合を考える。立方晶結晶構造を持つ化合物で、系統的に希土類元素を変えて結晶場効果を調べた例として、 $\text{ReAl}_2$ が

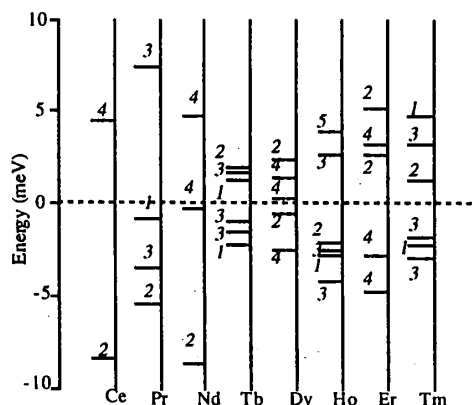


図4  $\text{ReAl}_2$ 系の結晶場レベルスキーム。各レベルの数値は縮重度を示す。

ある[T.1]。この系の結晶場レベルスキームを図4に示す。Jが大きくなるにつれて、 $(2J+1)$ 重に縮退した基底多重項が複雑に分裂していることがわかる。図4の結晶場レベルスキームを見ただけでは系統性は直接見られないが、各々の希土類化合物で求められた結晶場パラメータ  $B_4^0$ 、 $B_6^0$  を用いて

$$A_4 = \frac{B_4^0}{\theta_4 \langle r^4 \rangle}, A_6 = \frac{B_6^0}{\theta_6 \langle r^6 \rangle}$$

に換算すると、 $A_4$ 、 $A_6$  は希土類にほとんど依存しない  $\text{ReAl}_2$  系固有の値であることがわかる。ここで  $\theta_n$  は Stevens' factors、 $\langle r^n \rangle$  は  $r^n$  の期待値であり、それぞれの希土類イオンで異なった値を持つ[3]。

今度は、 $\text{Ce}^{3+}$  イオンが置かれた結晶場の対称性が立方晶から低対称へ変化した場合を考える。

図5に結晶構造が異なる幾つかのCe化合物の結晶場レベルスキームを示した。一般に対称性が低くなるにつれて分裂の様子は複雑になる。 $\text{Ce}^{3+}$  イオンの場合は、立方晶よりも低対称になると三つのKramers 二重項に分裂する。六方晶では単純に  $|\pm \frac{5}{2}\rangle$ 、 $|\pm \frac{3}{2}\rangle$ 、 $|\pm \frac{1}{2}\rangle$  の三つの状態に分裂し、基底状態は  $|\pm \frac{3}{2}\rangle$ 、 $|\pm \frac{1}{2}\rangle$  のどちらかである。さらに低対称での固有状態は、上記の三つの状態が混ざったものとなる。

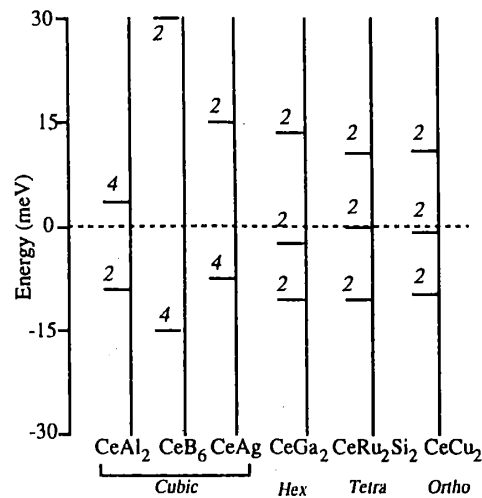


図5 結晶構造が異なる Ce 化合物の結晶場レベルスキーム。各レベルの数値は縮重度を示す。

## 2.5. 結晶場パラメータの決定方法

帯磁率、磁化、その他の物理量（非弾性中性子散乱強度、磁気比熱等）が同時に、又は、その内の測定された幾つかが再現される様に結晶場パラメータが決定されなければならない。実際には、最小二乗法を用いて、測定値と計算値の差が最小になるように結晶場パラメータを求める。最急降下法などを使った反復法によりパラメータを変化させてゆき、収束値を求めることになる。

一般的に、結晶場パラメータの自由度が大きくなると（対称性が低くなると）、不確定さが増してくるため一意的に結晶場パラメータを決定することが困難となる。

## 3. 幾つかの物質での実験結果と結晶場モデルとの比較

### 3.1. UNiSn

この物質は  $\text{MgAgAs}$  構造 ( $F\bar{4}3m$ ) を持ち、価数4+と考えられるUイオンが立方対称のサイトを占めている。 $\text{U}^{4+}$  イオンの場合、磁性は  $(5f)^2$  電子が担い、 $S=1, L=5, J=4, g_J=4/5$  となる。 $\text{U}^{4+}$  イオンは、 $\text{Pr}^{3+}$  イオン： $(4f)^2$  と同様に考えて良い。この物質は43 Kで反強磁性転移する。この物質の興味ある点は、この転移に際して、高温の半導体相から低温の金属相へ移り変わることである [9]。磁性と輸送効果がからんだ、この異常な転移の機構解明はまだであるが、その基礎となる結晶場レベルは帯磁率、比熱から決定された。



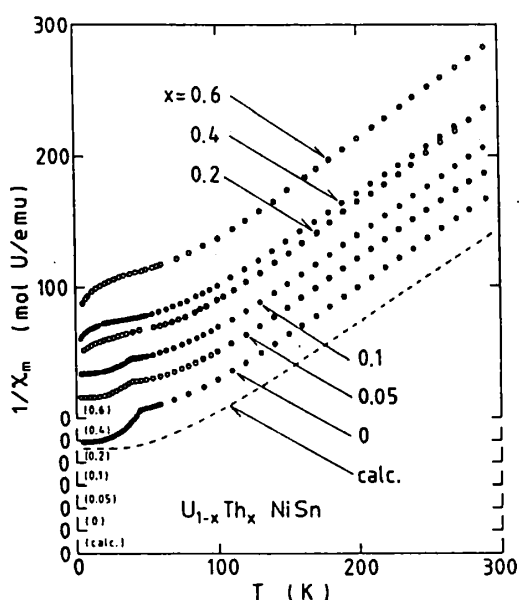


図 6 UNiSn の帯磁率

れる有効磁気モーメントを持つCurie則で説明されるが、100K以下でVan-Vleck的な飽和が見られることである。磁気比熱の測定結果も含めて求められた結晶場レベルは図 7 の通りである [10]。基底状態は、 $\Gamma_3$  非磁性二重項状態であり、低温のVan-Vleck磁性はこのためである。

求められた結晶場レベルを基に、U-U間の反強磁性的交換相互作用を分子場近似で取り扱おうと ( $\lambda$ は $T_N=43$  Kとなるように選ぶ)、反強磁性転移は一次転移であることが導かれる。転移に伴う比熱の鋭いピークが一次転移であることを示していることと矛盾しない。

### 3.2 NdCu<sub>2</sub>

この物質はCeCu<sub>2</sub>構造(Imma)を持つ。Nd<sup>3+</sup>イオンは(4f)<sup>3</sup>電子が磁性を担っており、 $S=3/2, L=6, J=9/2$ ,  $g_J=8/11$ となる。この物質の特徴は、6.6 Kで反強磁性転移し、より低温では磁場中で複雑な磁気相図をもつことである。この磁気相図に対応した異常が電子輸送効果にも顕著に現れ、磁気構造に関連した伝導電子の散乱にも興味を持たれる。

結晶場ハミルトニアンは斜方晶の対称性を持った、

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6, \quad (16)$$

である。9個の自由度を持ったやや複雑な状況にある。単結晶試料を用いた常磁性状態での帯磁率の温度依存、磁化カーブの測定結果を図 8 と図 9 に示す [11]。

結晶場効果に起因する磁気異方性が顕著に見られる。これらのデータ及び、非弾性中性子散乱で観測されたGratzら[12]による結晶場励起エネルギー(図 10)をコンシステントに説明するような条件で結晶場パラメータの決定を試みた。求めた結果を基に計算された帯磁率、磁化カーブを実線で図に示す。Gratzらにより報告されている結晶場パラメータを基に計算した帯磁率、磁化カーブ(点線で示した)よりもよりよく実験結果を説明していることがわかる。ただし、杉山ら[13]により測定された強磁場磁化は、Gratzらによる結晶場パラメ

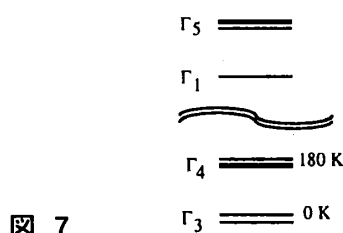
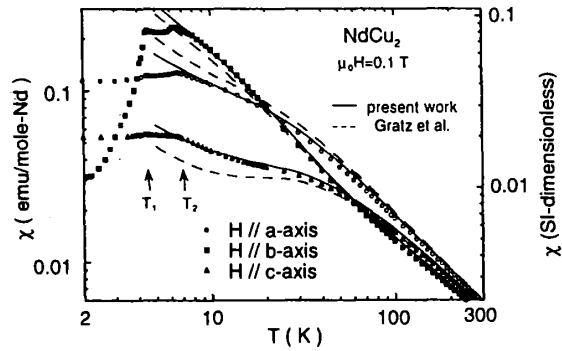
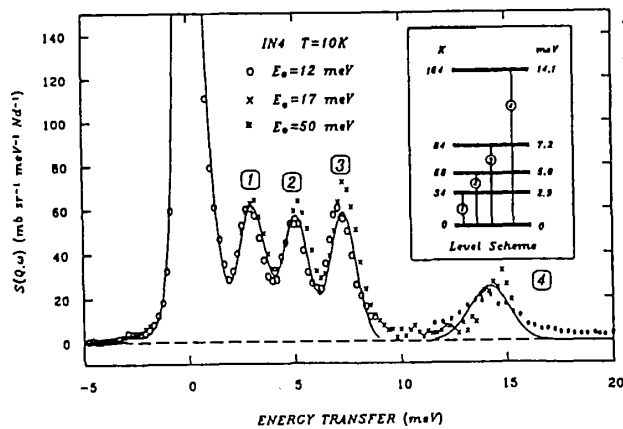
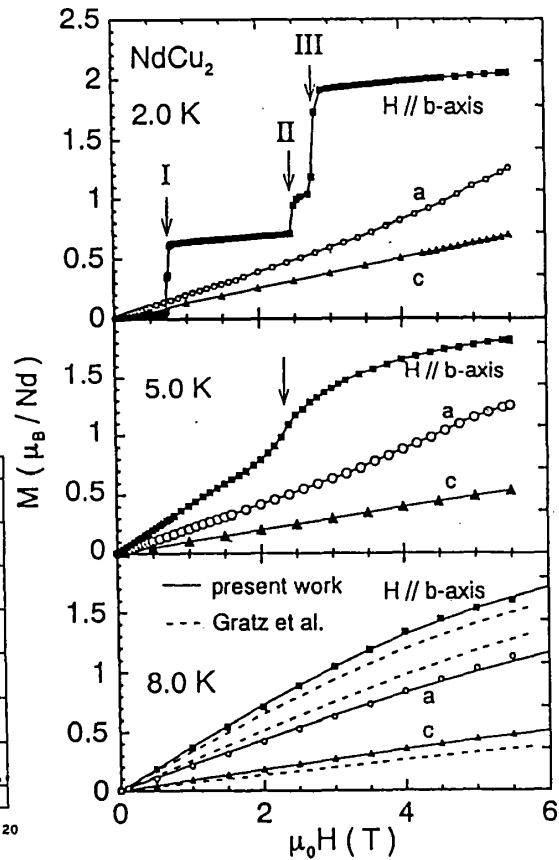


図 7

### UNiSn の結晶場レベル

結晶場ハミルトニアンは式(5)と同じである。Ce<sup>3+</sup>の場合と異なり、6次の項 $B_6^0$ も考慮しなければならない。UをThで希釈したいろいろな濃度での多結晶試料(残念ながらUNiSnはコングルーエントでない)の帯磁率の温度依存を図 6 に示す。特徴は、U濃度に依存した $\lambda$ を除き、温度依存はほと

んど変わらない。高温では、U<sup>4+</sup>で期待さ

図 8  $\text{NdCu}_2$  の磁化率図 10  $\text{NdCu}_2$  の非弾性中性子散乱スペク図 9  $\text{NdCu}_2$  の磁化

トル

ータでだいたい説明がつく。この系の様に自由度が多い結晶場パラメータを一意的に決定することは難しい。

### 3.2 その他の例

良く知られた物質の結晶場解析の文献リストを表 2 に示す。実際に結晶場解析を行ううえで参考になる。

表 2 結晶場解析の例

物質	結晶構造	f 電子サイト 対称性	結晶場パラメータ $B_n^m$ の自由度	文献
$\text{RaI}_2$	$\text{MgCu}_2(Fd\bar{3}m)$	$T_d$	2	[T.1]
$\text{RPd}_3$	Cubic(C-15Laves)	Cubic	2	[T.2]
	$\text{AuCu}_3(Pm\bar{3}m)$	$O_h$		
$\text{RBe}_{13}$	Cubic	Cubic	2	[R=Pr:T.3]
	$\text{NaZn}_{13}(Fm\bar{3}c)$	O		
	Cubic	Cubic		

RZn	CsCl( $Pm\bar{3}m$ )	$O_h$	2	[R=Tm:T.4]
	Cubic	Cubic		
RRu <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub> ( $P6_3/mmc$ )	$C_{3v}$	4	[R=Ho:T.5]
	Hex(C-14Laves)	Hex		
RNi <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub> ( $P6/mmm$ )	$D_{6h}$	4	[R=Pr:T.6]
	Hex	Hex		
RGa <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub> ( $P6/mmm$ )	$D_{6h}$	4	[R=Ce:T.7]
	Hex	Hex		
RRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	CeCo <sub>4</sub> B <sub>4</sub> ( $P4_2/nmc$ )	$D_{2d}$	5	[T.8]
	Tetra	Tetra		
RSi <sub>2</sub>	ThSi <sub>2</sub> ( $I4_1/amd$ )	$D_{2d}$	5	[R=Ce:T.9]
	Tetra	Tetra		
UX <sub>2</sub>	anti-Cu <sub>2</sub> Sb( $P4/nmm$ )	$C_{4v}$	5	[T.10]
	Tetra	Tetra		
URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ( $I4/mmm$ )	$C_{4v}$	5	[T.11]
	Tetra	Tetra		
U <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> ( $I\bar{4}3d$ )	$S_4$	7	[T.12]
	Cubic	Tetra		
RCu <sub>2</sub>	CeCu <sub>2</sub> ( $Imma$ )	$C_{2v}$	9	[R=Ce:T.13]
	Ortho	Ortho		

#### 4. 終りに

f 電子がよく局在しているPr,Nd..などの希土類を含む化合物では、結晶場効果を考えることでその磁性をよく理解できた。しかし、Ce,Ybを含む化合物では、伝導電子との混成効果による近藤効果が働き、結晶場効果がはっきりと見えない物質が多く見られる。近藤温度 $T_K$ が数KのCeCu<sub>6</sub>等では、低温で近藤効果に起因した重い電子状態を形成し帯磁率が一定値を示すが、高温では基本的に結晶場効果が見られる。中性子非弾性散乱にも結晶場励起が見られている。さらに混成が大きくなり、CeSn<sub>3</sub>等のような $T_K$ が数百Kの価数揺動物質になると、f電子は遍歴している描像で理解でき、結晶場の考えが適応できない。Uに含まれる5f電子は、4f電子と3d電子の間としてとらえることができ、4f電子よりも遍歴性が増している。従って、結晶場効果がはっきりと見られているU化合物は数少なく、UPd<sub>3</sub>のように中性子非弾性散乱で結晶場励起が確認されている物質は数少ない。

最近トピックとなっている磁気ポーラロンや非フェルミ液体状態などの新しい物性を考えるときにも、結晶場効果はその基本にある。結晶場効果は、その歴史の古さにもかかわらず、現在においても非常に重要な概念である。

謝辞：神木正史、竹ヶ原克彦、鈴木孝至諸先生には、結晶場効果について御教示頂きました。都立大佐藤研の皆様には色々と議論して頂きました。この場をおかりしてお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) P. Flude: in *Physics and Chemistry of Rare-Earths*, edited by K.A. Gschneider, Jr., and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979), .295.
- 2) K.W.H. Stevens: *Proc. Phys. Soc. A*65 (1952) 209.
- 3) M.T. Hutchings: *Solid State Phys.* 16 (1965) 277.
- 4) U. Walter: *J. Phys. Chem. Solids* 45 (1984) 401.
- 5) Y. Hashimoto, H. Fujii, H. Fujiwara and T. Okamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* 47 (1979) 67.
- 6) K.R. Lea, M.J.M. Leask and W.P. Wolf: *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 1381.
- 7) U. Walter: *Z. Phys. B* 62 (1986) 299; J. Sievers: *Z. Phys. B* 45 (1982) 289.
- 8) 芳賀芳範: 東北大学博士論文平成6年
- 9) H. Fujii, H. Kawanaka, T. Takabatake, M. Kurisu, Y. Yamaguchi, J. Sakurai, H. Fujiwara, T. Fujita and I. Oguro: *J. Phys. Soc. Jpn.* 58 (1989) 2495.
- 10) Y. Aoki, T. Suzuki, T. Fujita, H. Kawanaka, T. Takabatake and H. Fujii: *Phys. Rev. B*47 (1993) 15060.
- 11) Y. Aoki, H. Sato, H. Sugawara, P. Svoboda, R. Settai, Y. Ōnuki and K. Sugiyama: to be published in *J. Magn. Magn. Matt.* 149 (1995).
- 12) E. Gratz, M. Loewenhaupt, M. Divis, W. Steiner, E. Bauer, N. Pillmayr, H. Muller, H. Nowotny and B. Frick: *J. Phys.: Condens. Matter* 3 (1991) 9297.
- 13) K. Sugiyama, R. Settai, H. Azuma, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, K. Kindo and Y. Ōnuki, to be published in *Physica B*.
- T.1) H.G. Purwins and A. Leson: *Advances in Phys.* 39 (1990) 309.
- T.2) W. Drewes, A. Leson, W. Schelp and H.G. Purwins: *J. Phys. F:Met. Phys.* 18 (1988) 137.
- T.3) M.J. Besnus, J.P. Kappler, B. Lemius, M. Benakki and A. Meyer: *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 2158.
- T.4) P. Morin, A. Waintal and B. Luthi: *Phys. Rev. B* 14 (1976) 2972.
- T.5) T. Okamoto, H. Fujii, Y. Andoh and H. Fujiwara: *J. Magn. Magn. Matt.* 52 (1985) 208.
- T.6) K. Andres, S. Darack and H.R. Ott: *Phys. Rev B* 19 (1979) 5475.
- T.7) P. Burlet et al. : *J. Magn. Magn. Matt.* 63&64(1987)34.
- T.8) B.D. Dumlup et al.: *Phys. Rev. B*29 (1984) 6244.
- T.9) J. Pierre, O. Laborde, E. Houssay, A. Rouault, J.P. Senateur and R. Madar: *J. Phys.:Condens. Matter* 2 (1990) 431.
- T.10) G. Amoretti, A. Blaise and J. Mulak: *J. Magn. Magn. Matt.* 42 (1984) 65.
- T.11) G.J. Nieuwenhuys: *Phys. Rev. B* 35 (1987) 5260.
- T.12) G. Amoretti, A. Blaise, R.O.A. Hall, M.J. Mortimer and R. Troc: *J. Magn. Magn. Matt.* 53 (1986) 299.
- T.13) K. Satoh, A. Fukada, I. Umehara, Y. Ōnuki, H. Sato and S. Takayanagi: : *J. Phys. Soc. Jpn.* 61 (1992) 3267.